

# (12)公開特許公報(A)



# 特開平10-26703

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

技術表示箇所			FΙ	庁内整理番号	•	別記号	謟	6	(51)Int. Cl. 6
Z	1/10	В	G 0				10	1/10	G 0 2 B
В	17/30	C	C 0				30	17/30	C 0 3 C
M	7/04	J	C 0				04	7/04	C08J
	1/04	В	G 0				04	1/04	G 0 2 B
Z	3/00						11	1/11	
(全15頁) 最終頁に続く			F D	請求項の数22	R i	未請求	審査請求	· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
112	000004112	願人	(71)		2	-198452	特願平8		(21)出願番号
社ニコン	株式会社				_		13.00		(61) [[] [] []
千代田区丸の内3丁目2番3号					7月	(1996)7	平成8年		(22)出願日
060	000002060	願人	(71)			,,	1 /24- 1		(22)
学工業株式会社	信越化学								
千代田区大手町二丁目6番1号	東京都千個		ļ						
裕子	川村 裕	明者	(72)						
千代田区丸の内3丁目2番3号 株式	東京都千個								
コン内	会社ニコ								
弘一	石渡 弘	明者	(72)						
千代田区丸の内3丁目2番3号 株式	東京都千								
コン内	会社ニコ								
小島 隆司	、弁理士	理人	(74)						
最終頁に続く									

## (54)【発明の名称】撥水処理されたレンズ

### (57)【要約】

【解決手段】 (メガネ) レンズ基材を下記〔Ⅰ〕、

[II] 又は [III] からなる撥水剤で処理することによって、非硬化物質からなり、接触角が80°以上の撥水層を形成したことを特徴とするレンズ。

(I) 水酸基又は加水分解性基のいずれをも有しないオルガノポリシロキサンと酸触媒からなる組成物;

(II) フッ素化された有機基を有する一官能有機シラン化合物;

[III] 一般式 [Rf R₂Si]₂NHで表わされる シラザン化合物;

(式中、Rf はフッ素化された有機基であり、Rは一価の炭化水素基であり、2個のRは同一でも異なっていてもよい)

【効果】 撥水剤として官能基を持たないか又は一官能のものを使用するので、撥水剤のポットライフが長い。 息を吹きかけても、玉摺作業のときのパッド跡が白く浮き出て来ない。ホコリが付着せず、外観がきれいで、高級感がある。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 レンズ基材を下記〔I〕、〔II〕又は 〔III〕からなる撥水剤で処理することによって、非 硬化物質からなり、接触角が80°以上の撥水層を形成 したことを特徴とするレンズ。

〔I〕水酸基又は加水分解性基のいずれをも有しないオルガノポリシロキサンと酸触媒からなる組成物;

[II] フッ素化された有機基を有する一官能有機シラン化合物;

\* [III] 一般式 [Rf R<sub>2</sub> Si]<sub>2</sub> NHで表わされる シラザン化合物;

(式中、Rf はフッ素化された有機基であり、Rは一価の炭化水素基であり、2個のRは同一でも異なっていてもよい)

【請求項2】 前記 [III] の化合物が、一般式(1):

C<sub>n</sub> F<sub>2n+1</sub>C<sub>m</sub> H<sub>2m</sub>S<sub>i</sub> -------NH

【化1】

# 一般式(1)

(式中、nは4以上の整数、mは2又は3である。)で表わされるシラザン化合物であることを特徴とする請求項1記載のレンズ。

【請求項3】 前記シラザン化合物が、

[C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Si]<sub>2</sub> NH であることを特徴とする請求項2記載のレンズ。

【請求項4】 前記レンズ基材と前記撥水層との間に反射防止膜を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のレンズ。

【請求項5】 前記反射防止膜が少なくとも最上層に酸 30 化ケイ素系の無機物質層を有することを特徴とする請求 項4記載のレンズ。

【請求項6】 前記レンズ基材と前記撥水層又は前記反射防止膜との間に、ハードコート層を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のレンズ。

【請求項7】 前記レンズ基材と前記ハードコート層との間に衝撃吸収層を有することを特徴とする請求項6に記載のレンズ。

【請求項8】 前記レンズ基材と前記ハードコート層との屈折率差がゼロ又は0.05以下であることを特徴と 40 する請求項6記載のレンズ。

【請求項9】 前記レンズ基材と前記衝撃吸収層との屈 折率差がゼロ又は0.05以下であることを特徴とする 請求項7記載のレンズ。

【請求項10】 前記ハードコート層が、下記一般式

(3)で示される少なくとも一種の有機シラン化合物及び/又はその部分加水分解物の硬化物からなることを特徴とする請求項6乃至9のいずれかに記載のレンズ。

 $R^1$  a Si  $(OR^2)_{4-a}$  ··· (3)

(式中、R<sup>1</sup> はアルキル基、アルケニル基、アリール基 50 ネオジム、白金、パナジウム、ハフニウム、パラジウ

又はハロゲン、アミノ基、メルカプト基、(メタ)アクリロキシ基、シアノ基、グリシジル基、グリシドキシ基、メルカプト基又はエポキシ基で置換された炭化水素基であり、炭素原子によってSiに結合しており、 $R^2$ は炭素数が $1\sim8$ のアルキル基、アリルアルキル基、アルカニル基、アリール基又はアシル基であり、aは0又は1である。)

【請求項11】 前記シラン化合物がグリシジル基、グリシドキシ基又はエポキシ基を有することを特徴とする請求項10記載のレンズ。

【請求項12】 前記ハードコート層が $1\sim200$ nm の無機微粒子を含有することを特徴とする請求項10又は11記載のレンズ。

【請求項13】 前記衝撃吸収層が1~200nmの無機微粒子を含有することを特徴とする請求項7又は9記載のレンズ。

【請求項14】 前記レンズ基材の屈折率が1.56以下と低い場合には、前記無機微粒子が酸化ケイ素であることを特徴とする請求項12又は13記載のレンズ。

ム、バリウム、ビスマス、モリブデン若しくはランタン ・から選択された金属、その金属の合金、その金属の化合物、同酸化物、同塩化物又は同両性化合物であることを 特徴とする請求項10又は11記載のレンズ。

【請求項16】 前記撥水層が上面から見て部分的に形成されていることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のレンズ。

【請求項17】 前記レンズ基材がプラスチックで構成されていることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のレンズ。

【請求項18】 前記レンズ基材が1.6以上の屈折率を有することを特徴とする請求項1乃至13又は15乃至17のいずれかに記載のレンズ。

【請求項19】 前記レンズ基材が1.7以上の屈折率 を有することを特徴とする請求項18に記載のレンズ。

【請求項20】 前記反射防止膜の反射率が2%以下で あることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記 載のレンズ。

【請求項21】 前記レンズ基材が非球面レンズである ことを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載の 20 レンズ。

【請求項22】 ツーポイントメガネ用であることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のレンズ。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水処理されたレンズ例えばメガネレンズに関する。

#### [0002]

【従来の技術】メガネレンズ、カメラレンズのごときレンズは、日常生活に密着した物品であり、それだけ、様 30 々な使われ方がする。例えば、雨がかかる機会も多い。このとき、レンズがガラス製であったり、反射防止膜(特に最上層が酸化ケイ素系の無機物質層のもの)が形成されていたり、そうでなくとも、汚れてきたりすると、表面が親水性となり、雨滴がなかなか落ちず、光がまっすぐ通り難いと言う欠点があった。つまり、メガネレンズの場合は、景色が良く見えないと言う第1の問題があった。

【0003】また、メガネレンズの場合、小売店がフレームの形状に合わせてレンズをカットする玉摺りと言う 40 作業を行なうが、このとき、砥粒を含んだ言わば泥水をレンズに注ぎながら作業を行なう。左右のレンズの一枚について玉摺りを終えると、次に残り一枚について玉摺りを行なう。このとき、先に玉摺りを終えたレンズの表面に付いていた水が乾いてしまう。きれいにするため、当然にアルコール、アセトン等を含んだ布で擦って拭き取るが、一見きれいになったようでも、息を吹きかけると水跡が白く浮き出て来ると言う第2の問題があった。



【0004】これらの問題を解決するため、撥水剤として、水酸基を有する有機ポリシロキサン系重合物(1) 又はパーフルオロアルキル基含有化合物(2)を使用 し、これらを重合してなる重合物からなる有機物含有硬

化物質層をレンズ基材表面に形成することが提案された

(特公平6-5324号)。

### [0005]

【発明が解決しようとする課題】従来技術は、重合物 (1)にせよ化合物 (2)にせよ、撥水処理する前の形態である撥水剤は重合性であり、この重合性の撥水剤をレンズ表面で硬化させることにより、硬化物質層を形成するものである。しかし、従来技術は、撥水剤のポットライフ(使用可能期間)が短いと言う問題点のあることが判った。特にパーフルオロアルキル基を有する化合物 (2)は高価なため、レンズメーカーにとってポットライフが短い欠点は、重要な問題であった。何故なら、最近の傾向として、小売店からの注文を受けてから撥水処理することが多いため、撥水剤のポットライフは最近特に問題点になりだした。

【0006】また、従来技術は、レンズ表面で硬化させるため、硬化に伴う収縮歪みが生じ易く、仮に生じると光学的性能を低下させ、不良品が多くなると言う問題点を生み出していた。更に、従来技術は、場合によって、表面が柔らかくなったり、或いは粘着感が残り、そのためホコリが付着し易い問題点もあった。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、以下 のレンズを提供する。

1. レンズ基材を下記〔I〕、〔II〕又は〔III〕 からなる撥水剤で処理することによって、非硬化物質からなり、接触角が $80^\circ$ 以上(好ましくは $90^\circ$ C以上) の撥水層を形成したことを特徴とするレンズ(請求項 1)。

[I]水酸基又は加水分解性基のいずれをも有しないオルガノポリシロキサンと酸触媒からなる組成物;

[II]フッ素化された有機基を有する一官能有機シラン化合物;

(III) 一般式 (Rf R<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub> NHで表わされる シラザン化合物;

(式中、Rf はフッ素化された有機基であり、Rは一価の炭化水素基であり、2個のRは同一でも異なっていてもよい)

2. 前記 [ I I I ] の化合物が、一般式(1):

[0008]

【化2】

# -般式(1)

【0009】(式中、nは4以上の整数、mは2又は3 である。)で表わされるシラザン化合物であることを特 徴とする請求項1記載のレンズ(請求項2)。

- 3. 前記シラザン化合物が、
- · (C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Si)<sub>2</sub> NH であることを特徴とする請求項2記載のレンズ (請求項 3)。
  - 4. 前記レンズ基材と前記撥水層との間に反射防止膜を 有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載 **のレンズ (請求項4)。**
  - 5. 前記反射防止膜が少なくとも最上層に酸化ケイ素系 の無機物質層を有することを特徴とする請求項4記載の レンズ (請求項5)。
  - 6. 前記レンズ基材と前記撥水層又は前記反射防止膜と の間に、ハードコート層を有することを特徴とする、請 求項1~5のいずれかに記載のレンズ(請求項6)。
  - 7. 前記レンズ基材と前記ハードコート層との間に衝撃 吸収層を有することを特徴とする請求項6に記載のレン ズ(請求項7)。
  - 8. 前記レンズ基材と前記ハードコート層との屈折率差 がゼロ又は0.05以下であることを特徴とする請求項 6記載のレンズ (請求項8)。
  - 9. 前記レンズ基材と前記衝撃吸収層との屈折率差がゼ ロ又は0.05以下であることを特徴とする請求項7記 載のレンズ(請求項9)。
  - 10. 前記ハードコート層が、下記一般式(3)で示さ れる少なくとも一種の有機シラン化合物の加水分解部分 縮合物の硬化物からなることを特徴とする請求項6~9 のいずれかに記載のレンズ (請求項10)。

 $R^1$  a Si (OR<sup>2</sup>) 4-a . . . (3)

(式中、R¹ はアルキル基、アルケニル基、アリール基 又はハロゲン、アミノ基、メルカプト基、(メタ)アク リロキシ基、シアノ基、グリシジル基、グリシドキシ 基、メルカプト基又はエポキシ基で置換された炭化水素 基であり、炭素原子によってSiに結合しており、R<sup>2</sup> は炭素数が1~8のアルキル基、アリルアルキル基、ア ルコキシアルキル基、アルケニル基、アリール基又はア シル基であり、aは0又は1である。)

11. 前記シラン化合物がグリシジル基、グリシドキシ 50

基又はエポキシ基を有することを特徴とする請求項10 記載のレンズ(請求項11)。

- 12. 前記ハードコート層が1~200 nmの無機微粒 子を含有することを特徴とする請求項10又は11記載 のレンズ (請求項12)。
- 13. 前記衝撃吸収層又はプライマー層が1~200n mの無機微粒子を含有することを特徴とする請求項7又 は9記載のレンズ (請求項13)。
- 14. 前記レンズ基材の屈折率が1.56以下と低い場 合には、前記無機微粒子が酸化ケイ素であることを特徴 とする請求項12又は13記載のレンズ(請求項1 4)。
  - 15. 前記レンズ基材の屈折率が1.56以上と高い場 合には、前記無機微粒子が、亜鉛、アルミニウム、アン チモン、イットリウム、イッテルピウム、イリジウム、 インジウム、エルビウム、オスミウム、カドミウム、ガ ドリニウム、ガリウム、金、銀、クロム、ゲルマニウ ム、コバルト、サマリウム、ジスプロシウム、ジルコニ ウム、水銀、スカンジウム、錫、ストロンチウム、セシ ウム、セリウム、タリウム、タングステン、タンタル、 チタン、ツリウム、テクネチウム、鉄、テルビウム、テ ルル、銅、トリウム、鉛、ニオブ、ニッケル、ネオジ ム、白金、バナジウム、ハフニウム、パラジウム、バリ ウム、ビスマス、モリブデン若しくはランタンから選択 された金属、その金属の合金、その金属の化合物、同酸 化物、同塩化物又は同両性化合物であることを特徴とす る請求項10又は11記載のレンズ(請求項15)。
  - 16. 前記撥水層が上面から見て部分的に形成されてい ることを特徴とする請求項1~15のいずれかに記載の レンズ (請求項16)。
    - 17. 前記レンズ基材がプラスチックで構成されている ことを特徴とする請求項1~16のいずれかに記載のレ ンズ (請求項17)。
    - 18. 前記レンズ基材が1. 6以上の屈折率を有するこ とを特徴とする請求項1~13又は15~17のいずれ かに記載のレンズ (請求項18)。
    - 19. 前記レンズ基材が1. 7以上の屈折率を有するこ とを特徴とする請求項18に記載のレンズ(請求項1

9)。



20. 前記反射防止膜の反射率が2%以下であることを ・特徴とする請求項1~19のいずれかに記載のレンズ (請求項20)。

21. 前記レンズ基材が非球面レンズであることを特徴とする請求項 $1\sim20$ のいずれかに記載のレンズ(請求項21)。

22. ツーポイントメガネ用であることを特徴とする請求項 $1\sim21$ のいずれかに記載のレンズ (請求項22)。

[0010]

#### 【発明の実施の形態】

(1) レンズ基材について:用途から見たレンズの種類は、メガネレンズ、カメラレンズ、望遠鏡、双眼鏡のレンズ、虫メガネ、潜望鏡のレンズなど、どのような用途でもよい。特に雨がかかる機会の多いレンズが好適である。

.【0011】レンズの形状は、球面、非球面、凸面、凹 面、平面など、どのような形状でもよく、多焦点レンズ ↑ や累進焦点レンズのごとき形状でもよい。しかし、本発 明の効果は特に面精度の高い非球面や外観が重視される ツーポイントメガネ用に効果的である。レンズの材質は ガラスでもプラスチックでもよい。メガネレンズでは後 者が好まれる。プラスチックの場合、その素材名として は、当然に透明なものが望ましいが、セルロイド、セル ロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロ ースプチレート、6ーナイロン、6,6ーナイロン、1 2-ナイロンなどの脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミ ド、ABS、AS樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン (低密度又は高密度)、ポリプロピレンなどのポリオレ フィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレ ン-酢酸ピニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ アセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタ レート、ポリブチレンテレフタレートなどの飽和ポリエ ステル、芳香族ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポ リエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテ ルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポ リメチルペンテン、アイオノマー、液晶ポリマー、ポリ イミド、ポリアミドイミド、フッ素樹脂、ポリフェニレ ンサルファイド、(変性)ポリフェニレンオキサイド、 熱可塑性ポリウレタン等の熱可塑性樹脂、或いは、エポ 40 キシ樹脂、不飽和ポリエステル、熱硬化性ポリウレタ ン、ポリイミド、ジエチレングリコールビスアリルカー ボネート (通称 CR-39) の重合物、 (ハロゲン化) ピスフェノールAのジ (メタ) アクリレートの(共) 重 合物、(ハロゲン化) ピスフェノールAのウレタン変性 ジ (メタ) アクリレートの (共) 重合物、ジアクリレー ト化合物やピニルベンジルアルコールと不飽和チオール 化合物等との共重合物などの熱硬化性樹脂が挙げられ る。熱硬化性樹脂には文字通り熱で硬化させるものばか りでなく、光で硬化させるアクリル系その他の光硬化型 50

の熱硬化性樹脂も含まれる。

【0012】CR-39の重合物はメガネレンズの素材として長く使われているが、屈折率が1.50と低く、そのため、凹レンズ(近視矯正用)では、度が強い場合に縁厚が厚くなるので嫌われる傾向がある。その後、屈折率の高いプラスチックが開発され、数年前より1.60以上、最近では1.70以上のプラスチック素材も開発された。

【0013】レンズ基材の上に望ましくは衝撃吸収層を 10 介してハードコート層を設けることが好ましい。これら の層を形成する前にレンズ基材をプラズマ処理又はアル カリ処理により表面を荒らすことで密着性を上げるよう にしてもよい。

(2)衝撃吸収層について:衝撃吸収層の目的は、レンズの耐衝撃性を向上させるためである。メガネレンズ業界では「プライマー層」と呼ぶことがある。昨年よりPL法が日本でも施行され、また、米国にはFDA規格があるので、対米輸出も考えたとき、耐衝撃性の高いレンズが好ましい。

20 【0014】このような衝撃吸収層は、基材の素材名として上記したもののうち、比較的柔らかい弾性のあるものが選択される。例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリビニルブチラール、熱可塑性ポリウレタン、熱硬化性ポリウレタンなどが使用される。熱可塑性、熱硬化性ポリウレタンを生成する原料成分は、ポリエーテルポリオール(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロビレングリコール)やポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートである。

0 【0015】なお、衝撃吸収層と基材との間に密着性を 改良する目的で塗料業界で言うプライマー層を形成して もよい。この意味でのプライマー層を形成するには、例 えば(1)下記ハードコート層と同様な樹脂材料や (2)官能基例えばエポキシ基、アミノ基、ビニル基、 メタクリル基を持つ有機シラン化合物(シランカップリ

ング剤)を用いることができる。 【0016】衝撃吸収層の特性を改良するため、或いは 屈折率を向上させて所定値にするため、これらの樹脂の 中に1~200nmの無機微粒子を含有させてもよい。 含有量は5~80重量%好ましくは10~70重量%が 一応の目安である。レンズ基材と衝撃吸収層との屈折率 差がゼロ又は0.05以下であることが好ましい。も し、差が大きい場合に層の厚さ(膜厚)が不均一である と、干渉縞がで易い欠点がでる。 浸漬法で層を形成す る場合に、重力の影響でどうしても層の厚さ(膜厚)が 不均一になり易い。基材の屈折率が1.56以下と低い 場合には、前記無機微粒子は安価に手に入る二酸化けい 素が好ましい。基材の屈折率が1.56以上と高い場合 には、層の屈折率を上げるために、前記無機微粒子は、 亜鉛、アルミニウム、アンチモン、イットリウム、イッ

ゲルビウム、イリジウム、インジウム、エルビウム、オ スミウム、カドミウム、ガドリニウム、ガリウム、金、 。 銀、クロム、ゲルマニウム、コバルト、サマリウム、ジ スプロシウム、ジルコニウム、水銀、スカンジウム、 錫、ストロンチウム、セシウム、セリウム、 タリウ ム、タングステン、タンタル、チタン、ツリウム、 テ クネチウム、鉄、テルビウム、テルル、銅、トリウム、 鉛、ニオブ、ニッケル、 ネオジム、白金、バナジウ **。** ム、ハフニウム、パラジウム、バリウム、**ピ**スマス、モ リブデン若しくはランタンから選択された金属、その金 属の合金、その金属の化合物、同酸化物(例えば、酸化 チタン、酸化ケイ素、酸化錫、酸化鉄、酸化ジルコニウ ム)、同塩化物又は同両性化合物であることが好まし ひいっ

【0017】層を構成する樹脂(ベヒクル成分)と無機 微粒子との密着性を上げるため、シランカップリング剤 例えばピニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシ プロピルトリメトキシシラン、ケーグリシドキシプロピ ルトリエトキシシラン、ケーアミノプロピルトリエトキ シシランなどを併用することが好ましい。衝撃吸収層 は、層を構成する樹脂 (ベヒクル成分) の溶液又は低分 子量であればそれ自身が液状を呈するので無溶剤の形 で、コート液を準備し、適宜硬化触媒をそれに添加し、 浸漬法、ハケ塗り、スピンコート法、スプレー塗装、流 し塗りなどの方法で塗布し、常温または加熱下(120 ℃以下が好ましい)で乾燥させる。乾燥後、更に熱処理 (120℃以下が好ましい) して樹脂を硬化させても良 いい

【0018】衝撃吸収層の厚さは、その目的に応じて、  $0.01\mu\sim50\mu$ m 好ましくは $0.3\sim2\mu$ mが適 当である。

(3) ハードコート層について:ハードコート層の目的 は、レンズの耐擦傷性を向上させるためであり、基材が プラスチックの場合や衝撃吸収層を設けた場合に、ハー ドコート層を設けることが好ましい。

【0019】ハードコート層の構成材料としては、メラ ミン樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂が使用され る。特に、表面硬度の硬いものが好ましいことから、ハ ードコート層は、下記一般式 (3) で示される有機シラ ン化合物及び/又はその部分加水分解物の硬化物からな 40 ることが好ましい。

R' a Si (OR<sup>2</sup>) 4-a  $\cdots$  (3)

(式中、R¹、R²及びaの意味は上述の通り。) これらのシラン化合物のうち、3官能(a=1)の例と しては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキ シシラン、メチルジメトキシエトキシシラン、メチルト リアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチ ルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エ チルジメトキシエトキシシラン、エチルトリアセトキシ シラン、エチルトリプトキシシラン、ピニルトリメトキ 50 種以上を併用する場合、或いは異なる官能数の化合物を

シシラン、ピニルトリエトキシシラン、ピニルトリアセ トキシシラン、ビニルジメトキシエトキシシラン、フェ ニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラ ン、フェニルトリアセトキシシラン、アークロロプロビ ルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキ シシラン、y-クロロプロピルトリアセトキシシラン、 3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラ ン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン*、* γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプ ロピルトリエトキシシラン、アミノメチルトリメトキシ シラン、 $N-\beta$  (アミノメチル)  $-\gamma$  -アミノプロビル トリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシ ラン、γーメルカプトプロピルトリエトキシシラン、フ エニルトリメトキシシラン、フエニルトリエトキシシラ ン、ァーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ア **-**グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ - グリ シドキシプロピルジメトキシエトキシシラン、アーグリ シドキシプロビルトリアセトキシシラン、 $\beta$  – (3, 4) -エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラ 20 ン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルト リエトキシシランなどが挙げられる。

【0020】4官能(a=0)の例としては、メチルシ リケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケー ト、nープロピルシリケート、nープチルシリケート、 t-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケートなどが 挙げられる。必要に応じ2官能のシラン化合物を併用す ることができる。2官能の例としては、ジメチルジメト キシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジ メトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メ チルピニルジメトキシシラン、アーグリシドキシプロピ ルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピル メチルジエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルフ ェニルジメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルフ ェニルジエトキシシラン、γークロロプロピルメチルジ メトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシ シラン、ジメチルジアセトキシシラン、アーメタクリロ キシプロビルメチルジメトキシシラン、アーメタクリロ キシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロ **ビルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロビルエチ** ルジエトキシシラン、γーメルカプトプロピルメチルジ エトキシシラン、アミノメチルエチルジメトキシシラ ン、N-β (アミノメチル)  $-\gamma$  -アミノプロピルエチ ルジメトキシシラン、メチルピニルジエトキシシランな どが、挙げられる。

【0021】これらの化合物は、1種で使用してもよい が、目的に応じて2種以上を混合して使用してもよい。 一般式(3)の化合物は、そのまま使用してもよいが、 反応速度を増し、硬化温度を下げる目的で加水分解物と して使用することが好ましい。同一官能数の化合物を2

2種以上を併用する場合、加水分解後に併用してもよい・し、加水分解前に併用して共加水分解を行なってもよい。加水分解によりHOR<sup>2</sup> なるアルコールが遊離され、一般式(3)の化合物は、相当するシラノール(SiOH)になる。シラノールは、複数分子の間で脱水縮合してシロキサン結合(-Si-O-)を生成する。脱水縮合は速やかに進み、オリゴマーが生成する。脱水縮合が十分に進むように、加水分解後、1~24時間放置(養生)してもよい。このオリゴマーが、加水分解生成物に含まれる。

【0022】ハードコート層の特性を改良するため、或いは屈折率を向上させて所定値にするため、これらの樹脂の中に1~200nmの無機微粒子を含有させてもよい。含有量は5~80重量%好ましくは10~70重量%が一応の目安である。レンズ基材とハードコート層との屈折率差がゼロ又は0.05以下であることが好ましい。もし、差が大きい場合に層の厚さ(膜厚)が不均した。をであると、干渉縞がで易い欠点がでる。浸漬法で層を形・成する場合に、重力の影響でどうしても層の厚さ(膜厚)が不均一になり易い。基材の屈折率が1.56以下と低い場合には、前記無機微粒子は安価に手に入る二酸化ケイ素が好ましい。基材の屈折率が1.56以上と高い場合には、層の屈折率を上げるために、前記無機微粒子は、上に例示したもの(例えばチタンの酸化物)が好ましい。

【0023】ハードコート層は、層を構成する樹脂(ベヒクル成分)の溶液又は低分子量であればそれ自身が液状を呈するので無溶剤の形で、コート液を準備し、適宜硬化触媒をそれに添加し、浸漬法、ハケ塗り、スピンコート法、スプレー塗装、流し塗りなどの方法で塗布し、常温又は加熱下(120℃以下が好ましい)で乾燥させる。乾燥後、更に熱処理(120℃以下が好ましい)して樹脂を硬化させても良い。

【0024】硬化触媒としては、例えば、以下のものが使用可能である。

(1) アミン類: モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、エチレンジアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モルホリン、トリエタノールアミン、ジシアンジアミド、トリエチ 40レンジアミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール

(2) 一般式:  $MX_n Y_{3-n}$  で示される金属キレート化合物: 式中、XはOL (Lは低級アルキル基)、Yは一般式 $A^1$  COCH<sub>2</sub> COA<sup>2</sup> ( $A^1$  、 $A^2$  は低級アルキル基) 又は $A^1$  COCH<sub>2</sub> COOA<sup>2</sup> に由来する配位子から選ばれる少くとも 1つで、nは 0 又は 1 又は 2 である。

【0025】特に有用なキレート化合物としては、溶解性、安定性、触媒効果の観点から、次のものである。アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエ 50

チルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウム-ジーn-ブトキシドーモノエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジー iso-プロポキシドーモノメチルアセトアセテート、クロムアセチルアセトネート、チタニルアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、鉄(III)アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート

(3)金属アルコキシド:アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリnープロポキシド、アルミニウムトリnーブトキシド、テトラエトキチタン、テトラnーブトキシチタン、テトラiープロポキシチタン。

【0026】(4)有機金属塩:酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ

- (5)過塩素酸塩:過塩素酸マグネシウム、過塩素酸アンモニウム
- (6) 有機酸又はその無水物:マロン酸、コハク酸、酒石酸、アジピン酸、アゼライン酸、マレイン酸、〇-フタル酸、テレフタル酸、フマル酸、イタコン酸、オキザロ酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、1,2 -ジメチルマレイン酸無水物、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、無水ナフタル酸
  - (7) ルイス酸:塩化第二鉄、塩化アルミニウム
  - (8) ハロゲン化金属:塩化第一スズ、塩化第二スズ、 臭化スズ、塩化亜鉛、臭化亜鉛、四塩化チタン、臭化チ タン、臭化タリウム、塩化ゲルマニウム、塩化ハフニウ ム、塩化鉛、臭化鉛

以上の触媒は、単独で使用することなく2種以上混合し て使用してもよい。特にエポキシシランを使用した場合 には、エポキシ基の開環重合触媒を兼ねるものを使用す ることが好ましい。

【0027】溶剤はコート液を液状にするため或いは粘度を低くするために、必要に応じ添加される。例えば、水、低級アルコール、アセトン、エーテル、ケトン、エステルなどが使用される。コート液は、一般に、樹脂(固形分)100重量部当たり、無機微粒子を10~400重量部好ましくは50~250重量部を含み、樹脂と無機微粒子との合計重量部当たり、硬化触媒を0.0001~20重量部含む。

【0028】以上の成分の外に更に必要に応じて、例えば、密着性改良、耐候性向上などを目的として、或いはコート液の安定性を向上させる目的で各種添加剤を併用してもよい。添加剤の例としては、pH調節剤、粘度向上剤、レベリング剤、つや消し剤、染料、顔料、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などがある。

【0029】その外、ハードコート層の染色性を向上させる目的でエポキシ樹脂その他の有機ポリマー、例えば、ポリオール、繊維素系樹脂、メラミン樹脂を添加してもよい。塗布時におけるフローを向上させ、ハードコ

ート層の平滑性を向上させてハードコート層表面の摩擦 ・係数を低下させる目的で、各種の界面活性剤をコート液 に併用することも可能であり、とくにジメチルシロキサ ンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共 重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効であ る。

【0030】ハードコート層の厚さは、その目的に応じて、 $0.01\mu\sim50\mu$ m好ましくは $0.5\sim2\mu$ mが 蒸着 適当である。最近、乾式法でハードコート層を形成する たっとが表れた。これによれば、メチルトリエトキシ 10 い。シランやジメトキシジメチルシランのガスと酸素ガスを 真空チャンバー内に導入してCVD法によりハードコート層を形成する。この方法でも良い。

(4) 反射防止膜について:レンズの反射率は、通常4%位であるが、これを抑えるために、特にメガネレンズの場合には、他人から見てレンズの存在を感じさせなくし、装用者の美観を上げる目的で、反射防止膜が設けられることが多い。本発明の場合、1%以下にすることが分ましい。

【0031】反射防止膜の理論は、単層の場合、基材の 20 屈折率を n とするとき、屈折率が n の平方根と同一又は 近い低さを有し、厚さが光の波長入の4分の1の光学薄膜を設けると反射が抑制されると言うものである。しかし、単層の場合には、一波長入に対しては反射防止になるが、可視光の広い領域にわたって反射防止するには多層反射防止理論に頼らなければならない。多層反射防止理論は難しいのでここでは省略する。多層反射防止理論に基づく反射防止膜は、基本的には低屈折率の光学薄膜と高屈折率の光学薄膜との交互層からなる。

【0032】低屈折率の光学薄膜を与える材料として \*30

\*は、フッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ 素、高屈折率の光学薄膜を与える材料としては、酸化ア ルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化 チタン、酸化タンタル、酸化錫、酸化タングステン、酸 化鉄、酸化セリウムなどが使用される。このような光学 薄膜は、膜厚が波長入の8分の1、4分の1、2分の1 等と薄いので、形成方法は真空薄膜形成技術例えば真空 蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどであ る。いずれも真空チャンバー内で反応を伴う方法でも良

【0033】本発明が効果的なのは、表面が親水性となる反射防止膜、つまり少なくとも最上層に酸化ケイ素系の無機物質層である反射防止膜である。

(5) 撥水層について:本発明では、下記〔I〕、〔II〕又は〔III〕からなる撥水剤を使う。

[I] 水酸基又は加水分解性基のいずれをも有しないオルガノポリシロキサンと酸触媒からなる組成物;

[II] フッ素化された有機基を有する一官能有機シラン化合物;

(III) 一般式 (Rf R<sub>2</sub> Si)<sub>2</sub> NHで表わされる シラザン化合物; (式中、Rf はフッ素化された有機基 であり、Rは一価の炭化水素基であり、2個のRは同一 でも異なっていてもよい)

(I)について:水酸基又は加水分解性基のいずれをも 有しないオルガノポリシロキサンは、シリコーンオイル が好ましい。シリコーンオイルの代表例は、一般式

(2):

[0034]

【化3】

# 一般式(2)

【0035】で示される。式中、 $R^3$ 、 $R^4$  はいずれも S i 原子に結合した炭化水素基、一般にはアルキル基や アリール基であり、その炭素数は  $1\sim9$  程度である。炭 化水素基はフッ素等で置換されていてもよい。 2 個の  $R^3$ 、 2 個の  $R^4$  はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。  $R^3$ 、  $R^4$  がいずれもメチル基で、両末端もメチル基 (アルキル基の一種)であるメチルシリコーンオイル が入手が容易である。 n は整数で  $3\sim100$ 、特に  $3\sim50$  が本発明で好ましく使用される。

【0036】酸触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、揮発性のスルホン酸(例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸)、フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、スルファミン酸、クエン酸、安息香酸、シュウ酸などが挙げられる。酸触媒の添加量は、オルガノポリシロキサン100重量部当たり0.001~30重量部、特に0.01~10重量部が適当である。【0037】酸触媒をオルガノポリシロキサンに添加す

50 ることにより、組成物(本発明の撥水剤の一種〔Ⅰ〕)

特開平

が調製される。組成物の中ではオルガノポリシロキサン・は分解されるものの、再び結合する分子もあり、分解と再結合の平衡反応となっている。ただ、分解すれば、模式的に「Si-O・」又は「Si-OH」で表される活性点が生じる。この活性点は、高エネルギー状態にあり、反応し易い。従って、活性点は、レンズ表面(基材の上に衝撃吸収層やハードコート層、反射防止膜が形成されている場合には、その表面、特にSiO又はSiO。表面は好ましい)の反応性基(例えば、シラノール基)又は活性点と反応して、レンズ表面と結合する。この反応は温度が高いほど活発となるので、60℃以上に加熱することが好ましい。ただ、レンズ基材がプラスチックの場合、120℃を越えると変形する恐れがあるので望ましくない。

【0038】〔II〕について:フッ素化された有機基 を有する一官能有機シラン化合物が〔ⅠⅠ〕の撥水剤で <u></u>ある。この化合物は、一般式: Rf ・R<sup>11</sup>・R<sup>12</sup>SiX 又はRf・Rf・R<sup>11</sup>SiXで表される。式中、Rfは フッ索化された有機基(炭化水素基例えばアルキル基) であり、炭素数が1~30位が適当である。フッ素化 は、有機基にある全部の水素を置換する形でも部分的に 置換する形でもよい。 好ましい「フッ素化された有機 基」は、パーフルオロアルキル基(例えば、炭素数1~ 20)で置換された炭化水素(例えば、炭素数2~10 のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブ チル、ヘキシル、シクロヘキシル、アルケニル基、例え ば、ビニル、アリル、プロペニル、ブテニル、アリール 基、例えば、フェニル、キシリル、アラルキル基、例え ば、ベンジル)である。この炭化水素基は塩素、フッ素 等のハロゲンで置換されていてもよい。R11、R12はR 3 やR4 と同じであり、置換又は非置換の炭素数1~1 0の一価炭化水素基 (好ましくはアルキル基)である。 【0039】Xは、OH基又は「周囲の水分と反応して シラノール基を生成する官能基」であり、例えば、ハロ ゲン原子、炭素数1~10のアルコキシ基、同アルケニ ロキシ基、同アシロキシ基などが好ましい。具体的なシ ラン化合物〔II〕を例示すると、以下の通りである。 CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOH  $C_4$  F,  $C_2$  H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOH  $C_8 F_{17}C_2 H_4 (CH_3)_2 SiOH$ C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOH  $CF_3 C_2 H_4 (C_2 H_5)_2 SiOH$  $C_4 F_9 C_2 H_4 (C_2 H_5)_2 SiOH$  $C_8 F_{17}C_2 H_4 (C_2 H_5)_2 SiOH$ CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOH C<sub>4</sub> F<sub>8</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOH C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOH C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOH CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiCl

 $C_4$   $F_9$   $C_2$   $H_4$   $(CH_3)_2$  SiC1

 $C_8 F_{17}C_2 H_4 (CH_3)_2 SiCl$ C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiCl CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> SiCl  $C_4$  F<sub>9</sub>  $C_2$  H<sub>4</sub>  $^{-}$  ( $C_2$  H<sub>5</sub>) <sub>2</sub> SiCl  $C_8 F_{17}C_2 H_4 (C_2 H_5)_2 SiCl$ CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiCl C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiCl C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiC1  $C_8$   $F_{17}C_3$   $H_6$   $\cdot$   $CH_3$   $\cdot$   $C_2$   $H_5$   $\cdot$  SiC110 CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOCH<sub>3</sub> C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOCH<sub>3</sub> C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOCH<sub>3</sub> C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOCH<sub>3</sub>  $CF_3$   $C_2$   $H_4$   $(C_2$   $H_5$ )  $_2$   $SiOCH_3$ C<sub>4</sub> F<sub>8</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> SiOCH<sub>3</sub>  $C_8 F_{17}C_2 H_4 (C_2 H_5)_2 SiOCH_3$ CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOCH<sub>3</sub> C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOCH<sub>3</sub> C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOCH<sub>3</sub> 20 C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOCH<sub>3</sub> CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub>  $C_8 F_{17}C_2 H_4 (CH_3)_2 SiOC_2 H_5$ C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> SiOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub>  $C_4$   $F_9$   $C_2$   $H_4$   $(C_2$   $H_5$ ) <sub>2</sub>  $SiOC_2$   $H_5$  $C_8$   $F_{17}C_2$   $H_4$   $(C_2$   $H_5$ )  $_2$   $SiOC_2$   $H_5$ CF<sub>3</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub>  $C_{\,8}\ F_{\,1\,7}\,C_{\,2}\ H_{\,4}\ \cdot C\,H_{\,3}\ \cdot C_{\,2}\ H_{\,5}\ \cdot S\,i\,O\,C_{\,2}\ H_{\,5}$  $C_8 F_{17}C_3 H_6 \cdot CH_3 \cdot C_2 H_5 \cdot SiOC_2 H_5$  $CF_3 C_2 H_4 (CH_3)_2 SiOC (CH_3) = CH$  $C_4 F_9 C_2 H_4 (CH_3)_2 SiOC (CH_3) = C$  $C_8 F_{17}C_2 H_4 (CH_3)_2 SiOC (CH_3) = C$ Η₂  $C_8 F_{17}C_3 H_6 (CH_3)_2 SiOC (CH_3) = C$ 40  $CF_3 C_2 H_4 (C_2 H_5)_2 SiOC (CH_3) = C$  $C_4 F_8 C_2 H_4 (C_2 H_5)_2 SiOC (CH_3) =$ CH2  $C_8 F_{17}C_2 H_4 (C_2 H_5)_2 SiOC (CH_3) =$ CH2  $CF_3 C_2 H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2 H_5 \cdot SiOC (C$  $H_3$ ) =  $CH_2$ C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> · SiOC (CH  $_3$  ) = C H  $_2$ 50  $C_8 F_{17} C_2 H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2 H_5 \cdot SiOC (CH)$ 

 $_3$   $) = CH_2$ 

 $C_8 F_{17}C_3 H_6 \cdot CH_3 \cdot C_2 H_5 \cdot SiOC (CH_3) = CH_2$ 

(III) について: 一般式  $(Rf R_2 SiN)_2 H$ で表わされるシラザン化合物が (III) の撥水剤である。特に前記一般式 (1) で表わされるジシラザン化合物が好ましい。

【0040】具体的なシラザン化合物 (III) を例示すると、以下の通りである。

 $\{C_4 \ F_6 \ C_2 \ H_4 \ (CH_3)_2 \ Si]_2 \ NH$   $\{C_4 \ F_6 \ C_3 \ H_6 \ (CH_3)_2 \ Si]_2 \ NH$  $\{C_8 \ F_{17} C_2 \ H_4 \ (CH_3)_2 \ Si]_2 \ NH$ 

 $(C_8 F_{17}C_3 H_6 (CH_3)_2 Si)_2 NH$ 

 $(C_8 F_{17}C_3 H_6 (CH_3) (C_2 H_5) Si)_2 N$ 

【C10F21C3H6 (CH3)2Si]2NH これらの化合物は単独又は混合して使用される。また、 撥水剤 [I]、 [II] 又は [III] は混合して使用 してもよい。 撥水剤 [I]、 [II] 若しくは [III] 又はそれらの混合物によるレンズ基材 (基材の上に 20 衝撃吸収層やハードコート層、反射防止膜が形成されて いる場合には、それを有する基材のこと)の 撥水処理 は、大きく分けて、①塗布法による場合と、②真空蒸着 法、CVD法その他の真空薄膜形成技術による場合と 2 通りある。

【0041】塗布法では、撥水剤が液体である場合はそのまま塗布してもよいが、場合によっては、特に〔II〕、〔III〕の場合には、溶剤で0.1~20重量%、好ましくは1~6重量%に希釈した溶液を用いることが好適である。溶剤は、無水の非水系有機溶剤、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ペンタン等の炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、シリコーン系溶剤、好ましくはフッ素系溶剤(例えば、メタキシレンヘキサフロライド、1,1,2ートリクロロ-1,2,2ートリフルオロエタンその他のフロン系)が使用される。

【0042】塗布法は浸漬法、ハケ塗り、スピンコート法、スプレー塗装、流し塗りなどが用いられる。塗布後、被塗布物(レンズ中間体)を溶剤に浸して余分な撥水剤を除去することが好ましい。その後、室温又は加熱下(120℃以下が好ましい)で1分~1日乾燥させる。こうして撥水層が形成される。撥水の程度は、本発明の場合、80°以上、好ましくは90°以上の接触角(静止接触角のこと)を持つと合格と評価される。いずれにせよ、撥水剤の分子が撥水処理の間に分解して活性点を持ち、反射防止膜表面の活性点と結合することが好ましい。

【0043】〔II〕、〔III〕の撥水剤を使用した場合、そのフッ素化された有機基がレンズ基材の表面

(基材の上に衝撃吸収層やハードコート層、反射防止膜が形成されている場合には、その表面)に対してびっしりと垂直に立って撥水層を形成していることが好ましい。そのため、親水性の表面は外部に露出しなくなる。 更に反射防止膜の上に撥水層を設ける場合、反射防止理論を崩すので、撥水層は単分子膜であることが好ましい。

## [0044]

【実施例】以下の説明において、「部」は重量部を意味10 する。

- (1) レンズ基材の用意:下記に示す市販のレンズ基材 (凹レンズ/直径80mm) 3種を用意した。
- ・基材S1:屈折率1.50 (素材はCR-39の重合物系)
- ・基材 Sh : 屈折率 1. 67 (素材は臭素化ビスフェノールAのウレタン変性ジメタクリレートの共重合物系)
- ・基材 Shh: 屈折率1.70 (素材はクォーターフェニルー芳香族ポリエーテルスルホン共重合物系)

### (2) 衝撃吸収層の形成:

20 <コート液P1 (低屈折率用)の調製> 市販の水性エマルジョン形態のポリウレタン「スーパーフレックス150」

(第一工業製薬株式会社製、固形分30重量%、無黄変型、エーテル・エステル系)100部、純水200部、SiO2ゾル(固形分30重量%、平均粒子径13nm)30重量部に、メチルトリメトキシシラン10部を純水8部で加水分解したものを加え、混合することにより調製する。

<コート液Ph (高屈折率用)の調製>

30 市販の水性エマルジョン形態のポリウレタン「スーパーフレックス100」

(第一工業製薬株式会社製、固形分30重量%、無黄変型、エーテル・エステル系)100部、純水200部、 $TiO_2$ ゾル(固形分30重量%、平均粒子径30nm)40部に、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン8部を純水5部で加水分解したものを加え、混合することにより調製する。

<コート液Phh (超高屈折率用)の調製> 市販の水性エマルジョン形態のポリウレタン「スーパー 40 フレックス100」

(第一工業製薬株式会社製、固形分30重量%、無黄変型、エーテル・エステル系)100部、純水200部、 $TiO_2$ ゾル(固形分30重量%、平均粒子径30 nm)60部に、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン8部を純水5部で加水分解したものを加え、混合することにより調製する。

<塗布>前処理としてプラズマ処理を行ったレンズ基材にスピンコート法(回転速度1000rpm、5秒)にで塗布し、その後、80℃で30分間加熱処理して塗布50 層を硬化させ、レンズ基材上に厚さ1.2μmの衝撃吸

19

収層を形成する。層の屈折率は、コート液がPlの場 合、1. 49で、Ph の場合、1. 67で、Phhの場 合、1.70である。

### (3) ハードコート層の形成:

<予備組成物Aの調製>回転子を備えた反応容器中に7 -グリシドキシプリビルメチルジエトキシシラン248 部を入れ、マグネチックスターラーを用いて激しく撹拌 しながら、0.05規定塩酸水溶液36部を一度に添加 し、1時間撹拌し、加水分解物を得る。

[0045] 得られた加水分解物に、エタノール56. 6部及びエチレングリコール53.4部を添加した後、 アルミニウムアセチルアセテート4.7部を加え、十分 に混合溶解させて、予備組成物Aを調製する。

<予備組成物Bの調製>回転子を備えた反応容器中に、  $\gamma - \mathcal{O}$ リシドキシプロピルトリメトキシシラン212. 4部を入れ、容器内の温度を10℃に保ち、マグネチッ クスターラーを用いて激しく撹拌しながら、0.01規 定塩酸水溶液48. 6部を序々に滴下する。滴下終了後 は直ちに冷却を止め、液状の加水分解物を得る。

部及びエチレングリコール37.7部を添加した後、ア ルミニウムアセチルアセテート7.65部を加え、十分 に混合させて、予備組成物Bを調製する。

<コート液H1 (低屈折率用)の調製>ガラス容器に、 前記予備組成物Aを20部、予備組成物Bを80部、S i O₂ゾル (固形分30重量%、平均粒子径13nm) \* \*200部、シリコーン系界面活性剤0.45部を十分に 撹拌混合し、コート液Hlを調製する。

くコート液Hh (高屈折率用)の調製>ガラス容器に、 前記予備組成物Bを100部、TiO。ゾル(固形分3 0重量%、平均粒子径30nm)220部、シリコーン 系界面活性剤 0.55部を十分に撹拌混合し、コート液 Hh を調製する。

<コート液Hhh(超高屈折率用)の調製>ガラス容器 に、前記予備組成物Bを100部、TiO2 ゾル(固形 10 分30重量%、平均粒子径30nm)300部、シリコ -ン系界面活性剤0.55部を十分に撹拌混合し、コー ト液Hhhを調製する。

<塗布>密着性の向上を目的として、被塗布物(レンズ 中間体)を60℃の10%NaOH水溶液に3分間浸漬 し、その後、水洗し、乾燥する。

【0047】乾燥した被塗布物を縦に立ててコート液に 浸した後、引き上げ速度90mm/minの速度で引き 上げる。引き上げた被塗布物について100℃で4時間 の加熱処理をしてコート液を硬化させる。これにより 【0~0~4~6】得られた加水分解物にエタノール $7~7~.~1~~20~~2~.~2~\mu{
m m}$ の膜厚を有するハードコート層が形成され る。層の屈折率は、コート液がH1の場合、1.50 で、Hh の場合、1. 67で、Hhhの場合、1. 70で

> (4) 反射防止膜の形成:レンズ中間体の両面に真空蒸 着法により多層反射防止膜を形成した。反射防止層の構 造は次の通りである。

< Al (低屈折率基材 Sl用・5層構造)>(反射率1.5%) 空気側/SiO。850Å/ZrO。600Å/SiO。200Å

/ZrO2 300A/SiO2 200A/基材側

<Ah (高屈折率基材Sh 用・5層構造)>(反射率1.5%) 空気側/SiO<sub>2</sub> 850Å/TiO<sub>2</sub> 1100Å/SiO<sub>2</sub> 350Å/

> 150Å/SiO2 250Å/基材側 /TiO2

< Ahh (超高折率基材 Shh用・5層構造) > (反射率1.5%) 高屈折率基材Sh 用と同じ。

#### (5) 撥水層の形成:

<撥水層の形成(塗布法)>まず、撥水剤として下記の 4種を用意し、下記溶剤で5重量%に希釈する。

【0048】 [Ia]:メチルシリコーンオイル(n= 10、粘度10)100部と酸触媒としての硫酸1.0 部からなる組成物

(溶剤:エチルアルコール)

 $(IIa): C_8 F_{17}C_3 H_6 (CH_3)_2 SiCl$ 

(溶剤: トルエン)

 $(IIb): C_4 F_9 C_2 H_4 (CH_3)_2 SiOC$  $(CH_3) = CH_2$ 

(溶剤:アセトン)

 $(IIIa): (C_8 F_{17}C_2 H_4 (CH_3)_2 Si)$ <sub>2</sub> NH

(溶剤:メタキシレンヘキサフロライド)

 $(IIIb): (C_8F_{17}C_9H_8(CH_9)_2Si)$  50  $(0049)(Ia_2): \forall f \in (CH_9)$ 

## <sub>2</sub> NH

ある。

(溶剤:メタキシレンヘキサフロライド)

(X1): C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> Si (NH)<sub>1.5</sub> (従来

(溶剤:メタキシレンヘキサフロライド)

40 次に被塗布物 (レンズ中間体) を縦に立てて上記撥水剤 に浸し、引き上げ速度1mm/secの速度で引き上げ る。引き上げた被塗布物について60℃で20分乾燥さ せる。まだ、ベタベタ感が残っているので、その後、メ タキシレンヘキサフルオライドで洗浄する。こうして撥 水層が形成され、本発明のレンズ(サンプル)が仕上が る。比較のため、撥水層を設けない比較レンズ(サンプ ル)も用意する。

<撥水層の形成(蒸着法)>まず、撥水剤として下記の 3種を用意した。

寺開平10-26703

16、粘度10)100部と酸触媒としての硫酸1.0 部からなる組成物

21

(IIa<sub>2</sub>) : C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiCl(IIIa<sub>2</sub>): (C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Si)<sub>o</sub> NH

 $(IIIb_2): (C_8F_{17}C_9H_6(CH_9)_2Si)$ <sub>2</sub> NH

次に、銅線ウールが詰まった金属製の皿に上記撥水剤を 注ぎ入れ、この皿を真空蒸着装置のチャンバー内にセッ 内の基板ホルダーにセットした。チャンバー内を一旦1 ×10<sup>-5</sup>Paまで真空に排気した後、皿を300~50 0℃に加熱し、90秒間蒸着することにより、撥水層を 形成する。これにより本発明のレンズ(サンプル)が仕 上がる。比較のため、撥水層を設けない比較レンズ(サ ンプル) も用意する。

# (6) テスト:

①静止接触角の測定:協和界面科学株式会社製の接触角 計CZ-X150を用いて測定する。

【0050】②水ヤケの有無:サンブルを市販の玉摺機\*20

\*で所定の玉型に合わせてカットした。2~3時間放置 後、メタノールを湿した布で表面をきれいに拭いた。そ の後、息を吹きかけて、水跡が浮き出て見えるか否か判 定する。見えなければ、「なし」で合格〇、見えれば、 「あり」で不合格×である。

【0051】③パッド跡の有無:玉摺作業のとき、サン プルのほぼ半分の直径のゴムパッドでレンズを押さえ、 作業を行なう。サンブルに息を吹きかけ、押さえた跡が 白い丸として浮き出て見えるか否か判定する。見えなけ トした。他方、被塗布物 (レンズ中間体) をチャンバー 10 れば、「なし」で合格〇、見えれば、「あり」で不合格 ×である。本発明のレンズは、パッド跡が見えず、商品 価値が高い。

> 【0052】④ホコリの付着:30日間、室内に放置 し、表面のホコリを観察し、下記基準で評価する。

A:ほとんどホコリが付着していない。

ホコリが付着している。 B:少し

C:大量に ホコリが付着している。

以上のテスト結果を表1~4に示す。

[0053]

【表1】

(X1, X2 は比較例)

(〇:なし・×:あり)

ታ	基	衡	^	反	撥	性育	<b>萨</b>	価	
ンプル No	材	撃吸収層	トトロート	射防止膜	水削	接触角(度)	水 ヤ ケ	パ ッ ド跡	ホの コ付 リ着
1	SI	ΡI	н	ΑI	Ia	9 0	0	0	A
2	S١	PI	н	Al	II ə	9 9	0	0	Α
3	s١	PI	н	ΑI	πь	9 3	0	0	Α
4	S١	PI	н	ΑI	III a	1 0 3	0	0	Α
5	SI	ΡI	н	ΑI	ШΡ	1 0 9	0	0	Α
6	SI	PΙ	ні	ΑI	I a <sub>2</sub>	9 2	0	0	А
7	SI	PI	н	AI	II a z	9 2	0	0	А
8	\$1	PΙ	ні	AI	IIa.	9 9	0	0	A
9	SI	PI	ні	Αl	∏b₂	9 8	0	0	A
Х1	; SI	PI	HI	ΑI	X 1	9 5	0	0	С
X2	s	PI	H1	AI	なし	3 6	×	×	С

23

(X3, X4 は比較例)

表 2 (O:なし·×:あり)

Ħ	基	衝	^	反	楹	性が		值	
ンプル No	村	撃吸収層	コード	射防止膜	水剤	接触角 (度)	水ヤケ	パ ッ ド跡	ホの コ付 リ着
11	Sh	Ph	Hh	Ah	l a	9 1	0	0	Α
12	Sh	Ph	Hh	Αħ	Πa	98	0	0	Α
13	Sh	Ph	Нh	Ah	ПÞ	9 3	0	0	A
14	Sh	Ph	Нh	Ah	Шa	1 0 2	0	0	Α
15	Sh	Ph	Hh	Ah	Шр	108	0	0	A
16	Sh	Ph	Hh	Ah	I a 2	9 1	0	0	A
17	Sh	Ph	Hh	Ah	II a 2	9 3	1 0	0	Α
18	Sh	Ph	Hh	Ah	IIIa2	9 8	0	0	A
19	Sh	Ph	Hh	Ah	III b 2	9 9	0	0	А
ХЗ	Sh	Ph	Hh	Ah	X 1	9 4	0	0	С
X4	Sh	Ph	Hh	Ah	なし	3 5	×	×	С

[0055]

【表3】

25

(X5, X6 は比較例)

表 3	(〇:なし・×:あり)
-----	-------------

サ	**	衝	^	反	撥	性前	評	個	
ンプル No	材	撃吸収層	ドート	射防止膜	水剤	接触角(度)	水ヤケ	バ ッ ド跡	ホの コ付 リ着
31	Shh	Phh	Hhh	Ahh	I a	9 1	0	0	A
32	Shh	Phh	Hhh	Ahh	ILa	98	! O	0	A
33	Shh	Phh	Hinh	Ahh	ПÞ	9 3	0	0	A
34	Shh	Phh	Hhh	Ahh	Шa	108	; O	0	A
35	Shh	Phh	Hhh	Ahh	ШР	1 0 8	0	0	A
36	Shh	Phh	Hhh	Ahh	la <sub>2</sub>	9 1	0	. 0	A
37	sht	Phh	Hhh	Ahh	II a 2	9 3	10	0	A
31	B Shi	n Phh	H hh	Ahr	ı II a	9 8	C	) C	A
3	9 Sh	h Phr	Hh	_    Ahl	n III b	9 9	0	) (	) A
\_x	5 Sh	h Ph	–l—— ո <sup>∶</sup> Hhl	 n   Ahl	h <sub> </sub> X 1	9 4	-		C
   x	6 Sh	h Phi	 h   Hhi	-	なし	3 !	5   >	< >	∢ C

[0056]

\*【表4】

# 4 (〇:なし・×:あり)

ħ	*	衡	ハ	反	极	性育	ŧ ipp	価	
ンプル No	材	撃吸収層	ドト	射防止膜	水剤	接触角(度)	水ヤケ	パ ッ ド跡	ホの コ付 リ着
41	SI	なし	н	ΑI	Шр	9 9	0	0	Α
42	Sh	なし	Нh	Ah	Шь	100	0	0	Α
43	Shh	なし	Hhh	ΑI	Шъ	9 9	0	0	Α
44	SI	なし	なし	ΑI	Шь	102	0	0	Α
45	Sh	なし	なし	Ah	Шρ	103	0	0	Α
46	Shh	なし	なし	AI	ЩЬ	9 7	0	0	À

[0057]

しては官能基を持たないか又は一官能のものを使用する 【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、撥水剤と 50 ので、撥水剤のポットライフが長い。本発明では、レン

27

ズ表面で撥水剤を硬化させることがないため、硬化に伴う収縮歪みが生じない。従って、本発明のレンズは、特に面精度が微妙である非球面レンズの場合に好適である。

【0058】本発明のレンズは、レンズに息を吹きかけても、玉摺作業のときのパッド跡が白く浮き出て来ないので、商品価値が高い。そのほか、本発明のレンズは、\*

\*ホコリが付着せず、外観がきれいで、高級感がある。従って、本発明のレンズは、ツーポイントメガネ用レンズの場合に好適である。

【0059】但し、硬化物(従来の技術)ではないので、「撥水層を設けないものと比べての傷がつき難い効果」はない。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
G 0 2 B	3/00			G 0 2 B	3/02		
	3/02			G 0 2 C	7/06		
G 0 2 C	7/06			C 0 9 D	5/00	PPG	
//.C09D	5/00	PPG			183/04	PMV	
1	183/04	PMV		G 0 2 B	1/10	Α	

### (72)発明者 浅井 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内

# (72)発明者 上原 仁

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内